



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 290 666 B1

①0 DE 37 85 193 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 23 L 3/44**  
A 23 L 3/34

DE 37 85 193 T 2

- |    |   |              |
|----|---|--------------|
| ②1 | Deutsches Aktenzeichen:                               | 37 85 193.4  |
| ⑧6 | Europäisches Aktenzeichen:                            | 87 108 972.8 |
| ⑧6 | Europäischer Anmeldetag:                              | 23. 6. 87    |
| ⑧7 | Erstveröffentlichung durch das EPA:                   | 17. 11. 88   |
| ⑧7 | Veröffentlichungstag<br>der Patenterteilung beim EPA: | 31. 3. 93    |
| ④7 | Veröffentlichungstag im Patentblatt:                  | 21. 10. 93   |

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
05.05.87 FI 871977

⑦3 Patentinhaber:  
Pentti Porkka Oy, Salpakangas, FI; Osakeyhtiö Alko  
AB, Helsinki, FI

⑦4 Vertreter:  
Neidl-Stippler, C., Dipl.-Chem.Dr.phil.nat.; Kohler,  
A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schroeder-Kohler, M.,  
Dipl.-Chem., Pat.-Anwälte, 81679 München;  
Schlosser, E., Rechtsanw., 8000 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
Orre, Kyösti, SF-05200 Rajamäki, FI

⑤4 Tiefgefrorene Lösung und Tiefgefrierverfahren.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 85 193 T 2

P3785 193.4

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Tieffrieren von Nahrungsmitteln, insbesondere zum Tieffrieren von ungeschützten und/oder mit einem Überzug geschützten Nahrungsmitteln, wobei das tiefzufrierende Nahrungsmittel mit einer gekühlten Tieffrierlösung in Berührung gebracht wird.

Z.Zt. werden für das industrielle Tieffrieren luft-, kontakt- oder cryogene Tieffrierverfahren angewendet.

Beim Tieffrieren in Luft findet das Tieffrieren in stationärer oder fließender Luft statt. Unter den Nachteilen dieses Verfahrens kann der Trocknungsverlust des Materials genannt werden, das tiefgefroren wird, wobei die Verluste dadurch auftreten, daß das Material beispielsweise auf der Unterlage oder der Förderbandfläche haftet. Ferner sollten, da allgemein der Energiebedarf hoch ist, die tiefzufrierenden Volumina sicher abgedichtet sein, um unnötige zusätzliche Kosten zu vermeiden.

Beim Kontakttieffrieren findet der Wärmetransfer durch Leitung statt. In diesem Falle sollten die Materialien oder Packungen, die tiefgefroren werden sollen, eine regelmäßige Form haben, wobei dieses die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens einschränkt.

Beim cryogenen Tieffrieren wird das Tieffrieren unter Verwendung eines verflüssigten Gases durchgeführt, in das das zu frierende Material eingetaucht wird; oder das verflüssigte Gas wird auf das Material aufgesprüht. Gase, die dabei eingesetzt werden, umfassen Stickstoff, Freon ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , Kochpunkt  $-29,8^\circ\text{C}$ ) und Kohlendioxid, wobei dessen Verwendung zum Tieffrieren von Nahrungsmitteln, beispielsweise in der DE-OD 28 17 454 beschrieben ist.

Auf der Oberfläche des tiefzufrierenden Materials, das in flüssigen Stickstoff eingetaucht worden ist, bilden sich Gasblasen, bei deren Aufsteigen Temperaturdifferenzen auftreten. Diese Temperaturdifferenzen führen zu Beanspruchungen des Materials, die zum Zerreißen des Gewebes führen. Demzufolge wird üblicherweise flüssiger Stickstoff auf das tiefzugefrierende Material gesprüht. Unter den Nachteilen dieses Verfahrens sind die hohen Betriebskosten zu bemerken, die durch die Stickstoffverflüssigungsanlage oder durch die benötigten Flüssigstickstofftanks hervorgerufen werden, die Trocknungsverluste, die das Material erleidet, sowie ein Arbeitssicherheitsrisiko, das aus dem vergasenden Stickstoff resultiert.

Das Tieffrieren mit Kohlendioxid benötigt ebenfalls stark abgedichtete Tieffriervolumina, da das Vergasen von Kohlendioxid ein Betriebsrisiko darstellt.

Die Verwendung von Freongas wird zusätzlich durch die Freonreste eingeschränkt, die auf der Oberfläche des tiefgefrorenen Materials verbleiben. In diesem Falle müssen Nahrungsmittel sorgfältig geschützt werden. Die Verwendung eines Schutzüberzugs verhindert wiederum den Wärmeübergang.

Ferner sind mehrere konservierende Substanzen bekannt, um die Haltbarkeit von Nahrungsmitteln in Tieffrierverfahren zu verbessern, wie in der GB-A-2 107 168, FR-A-2 365 302, US-A-3 914 445 und EP-A-0 147 464 beschrieben. FR-A-2 490 928 umfaßt eine bakterizide Lösung auf Ethanolbasis und ein organisches Salz. US-A-3 908 031 und AU-B-464 542 umfassen die Verwendung von Ethanoldampf und/oder halogenierten Kohlenwasserstoffen für die Sterilisierung von Nahrungsmitteln bei höheren Temperaturen. Nichtsdestoweniger werden diese Lösungen und Dampfgemische nicht für das Tief-

frieren von Nahrungsmitteln eingesetzt.

Es ist das Ziel der Erfindung, die oben genannten Nachteile zu vermeiden. Es ist insbesondere ein Ziel der Erfindung, einen neuartigen Tieffrierprozeß mit einer Lösung, die bei dem Einsatz nicht in die Gasform übergeht, und mit dessen Hilfe verschiedene Materialien, insbesondere Nahrungsmittel, ohne Schutzüberzug tiefgefroren werden können, zu schaffen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll den Vorteil haben, daß die Tieffrierlösung die Haltbarkeit des tiefzugefrierenden Materials verbessert und insbesondere, daß das tiefgefrorene Material seine ursprüngliche Farbe beibehält.

Es ist ferner ein Ziel der Erfindung, ein neuartiges Tieffrierverfahren zu schaffen, bei dem das tiefzufrierende Material mit der Tieffrierlösung in Kontakt gebracht wird, wie erfindungsgemäß gelehrt, um ein Schocktieffrieren und ein Tieffrierprodukt hoher Qualität zu erzielen.

Das Ziel wird durch das in Patentanspruch 1 aufgeführte Tieffrierverfahren erreicht. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen aufgeführt.

Die erfindungsgemäße Tieffrierlösung umfaßt 35 bis 100 Gew.% Ethanol, bevorzugt 45 bis 89 Gew.% Ethanol, besonders bevorzugt 65 Gew.% Ethanol und 0 bis 65 Gew.% Wasser, berechnet auf der Gesamtmenge der vollständigen Lösung. Nahrungsmittel können ohne Überzug oder mit einem Überzug geschützt gefroren werden, indem sie mit der gekühlten Tieffrierlösung in Kontakt gebracht werden.

Die erfindungsgemäße Tieffrierlösung eignet sich insbesondere für die Verwendung bei Tieffrieren ungeschützter Nah-

rungsmittel. Die Lösung beeinträchtigt die Nahrungsmittel nicht und die mit der Lösung behandelten Nahrungsmittel genügen den Nahrungsmittelvorschriften. Das in der Lösung enthaltene Ethanol tötet pathogene Bakterien und verhindert die Oberflächenoxidation des tiefzufrierenden Nahrungsmittels, wodurch die Behandlung des Nahrungsmittels, ohne dieses mit der Tieffrierlösung zu überziehen, die Haltbarkeit des Nahrungsmittels verbessert.

Die Temperatur der Lösung kann sehr tief durch Kühlung herabgekühlt werden, beispielsweise unter  $-20^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt etwa  $-40$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$ , und der Wärmeübergang ist hervorragend.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Tieffrierlösung ein Konservierungsmittel und/oder weitere für Nahrungsmittel zugelassene Zusätze, um beispielsweise die Haltbarkeit der Nahrungsmittel, ihre Farbe, die Konservierung ihrer Oberflächenqualität und/oder die Konservierung ihres Aromas zu verbessern. Als derartige Mittel können beispielsweise Ascorbinsäure mit 0 bis 0,2 Gew.%, Ascorbat mit 0 bis 0,2 Gew.%, Zitronensäure mit 0 bis 0,2 Gew.%, Glycerol mit 1 bis 2 Gew.% und/oder Glycin mit 1 bis 3 Gew.%, jeweils berechnet auf das Gewicht der gesamten Lösung, eingesetzt werden. Anstelle von Ascorbinsäure und Zitronensäure können Salze dieser Säuren eingesetzt werden, beispielsweise ihre Natriumsalze. Die Entfärbung, beispielsweise gelblich oder rötlich, die auftreten kann, wenn Zitronen- und/oder Ascorbinsäure und/oder die entsprechenden Salze in der Tieffrierlösung anwesend sind, kann durch Verwendung von Sorbinsäure oder deren Kalium-, Natrium- oder Calciumsalzen anstelle dieser Substanzen, beispielsweise mit 0 bis 0,2 Gew.%, erzielt werden.

Ferner kann die Entfärbung der Lösung, die durch Schwermetalle, beispielsweise Eisen, hervorgerufen wird, durch die

gleichzeitige Verwendung von Essigsäuresalzen vermieden werden.

Andere Konservierungsmittel oder Additive können ebenfalls eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Tieffrierlösung kann verwendet werden, um das Tieffrieren verschiedenster Materialien, wie Nahrungsmitteln, durchzuführen, um diese vortiefzufrieren, wobei die vorgefrorenen Produkte dann dem tatsächlichen Tieffrieren mit einem anderen Prozeß unterworfen werden oder können zur Oberflächenbehandlung eines Materials eingesetzt werden, beispielsweise um die Haltbarkeit des Materials zu verbessern.

Beim erfindungsgemäßen Tieffrierverfahren für Material, beispielsweise Nahrungsmittel, ohne oder mit einem Überzug, wird dieses tiefgefroren, indem es mit einer gekühlten Tieffrierlösung gemäß der Lehre der Erfindung in Kontakt gebracht wird. Das tiefzugefrierende Material wird beispielsweise in die Tieffrierlösung eingetaucht, um das Tieffrieren durchzuführen. Entsprechend dem Tieffrierverfahren kann das tiefgefrorene Produkt beispielsweise mit Wasser vor weiteren Behandlungen gespült werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Tieffrierlösung auf eine Temperatur von beispielsweise unter  $-20^{\circ}\text{C}$  herabgekühlt werden, bevorzugt auf  $-40$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$ , etwa auf  $-50^{\circ}\text{C}$ . Dabei kann die Tieffrierzeit für das Produkt wesentlich kürzer als beispielsweise beim Tieffrieren in Luft eingestellt werden, da der Wärmeübergang besser ist (und demzufolge das Tieffrieren schneller ist) bei Flüssigkeiten, verglichen mit Luft.

Die Tieffrierbehandlung wird bevorzugt bei einem Material

angewandt, das keinen Überzug besitzt, wobei die Eigenschaften der Tieffrierlösung, die die Haltbarkeitsqualität verbessern, eingesetzt werden können, und wirksamer Wärmetransfer zwischen dem Material, das tiefgefroren wird und der Tieffrierlösung erzielt wird.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird das Tieffrieren durch Aufsprühen durchgeführt. In diesem Falle wird die gekühlte Tieffrierlösung der Erfindung auf das tiefzufrierende Material aufgesprüht.

Bei erfindungsgemäßen Tieffrierverfahren werden Trocknungsverluste und Materialverluste des tiefgefrorenen Materials vermieden. Zusätzlich erhält das Verfahren Farbe und Aroma des Produktes und möglicherweise die in ihm enthaltenden Nahrungsmittel im wesentlichen unverändert. Die Struktur des tiefgefrorenen Materials wird auch aufgrund der Tatsache, daß durch das Schnelltiefrieren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Aufbrechen der Zellwände und Gewebe im Material, das tiefgefroren wird, vermieden werden kann, nach dem Auftauen gut erhalten, .

Ferner werden niedrigere Betriebskosten durch das erfindungsgemäße Tieffrierverfahren, auch verglichen mit denjenigen nach dem Stand der Technik, erzielt, da die vom Verfahren benötigte kürzere Tieffrierzeit und der einfachere Kühlapparat, den Energieverbrauch verringern.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

#### Beispiel 1

In Tabelle 1 wird die Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Tieffrierlösung aufgeführt.

Tabelle 1

"A" Alkohol (100 %)	650 g
Wasser	344 g
Natriumsalz der l-Ascorbinsäure	0,5 g
Natriumsalz von Zitronensäure	0,5 g
Glycin	3 g
Glycerin	2 g
<hr/>	
Gesamt	1000 g

Die Tieffrierlösung der Tabelle 1 besitzt eine 65 %-ige Konzentration hinsichtlich des Ethanols. Die Lösung enthält Bestandteile, die für Nahrungsmittel zugelassen sind und demzufolge im gekühlten Zustand zum Tieffrieren verschiedener Nahrungsmittel wie Fisch, Meeresfrüchte, Fleisch, Geflügel, Gemüse und verarbeitete Nahrungsmittel eingesetzt werden können.

#### Beispiel 2

Bei einem erfindungsgemäßen Tieffrierverfahren, das auf dem Eintauchen des zu frierenden Materials basiert, wird die Tieffrierlösung in einem Gefrierbassin, das an einen an sich bekannten Tiefkühlapparat angeschlossen wird, auf eine geeignete Temperatur, beispielsweise  $-50^{\circ}\text{C}$ , abgekühlt. Das Eintauchen des tiefzugefrierenden Materials wird manuell oder beispielsweise mit Hilfe eines Förderers, wie eines Förderbandes, erzielt. Wenn beispielsweise ein im Bassin angebrachter Gurtförderer verwendet wird, wird das tiefzufrierende Material beispielsweise mittels eines Überzuges geschützt, mit Hilfe des Förderers am Anfang in das Kühlbassin



und unter die freie Oberfläche der Lösung gefördert, wobei das Tieffrieren des Materials stattfindet. Nach einem erwünschten Zeitraum wird das tiefgefrorene Material gemeinsam mit dem Gurtförderer aus der Tieffrierlösung am anderen Ende des Kühlbassins herausgenommen. Das tiefgefrorene Material auf dem Förderer kann danach mit einem Wasserstrom gespült werden, wonach das Produkt verpackt und versendet wird. Wenn das Verfahren zum Vortiefkühlen eingesetzt wird, können die vortiefgekühlten Produkte nach dieser Behandlung in eine geeignete Tieffrierereinheit gefördert werden.

Die Tieffrierzeit kann beispielsweise mittels der Geschwindigkeit des Förderers gesteuert werden. Die tiefzugefrierenden Produkte sollten so uniform in der Größe wie möglich sein, um einen gleichmäßigen Grad des Tieffrierens zu erzielen.

Die Tieffrierlösung wird sauber gehalten, indem jegliches vom tiefzufrierenden Material abgelöstes Material entfernt wird, das sich auf der freien Oberfläche der Lösung sammelt. Ob die Lösung zu wechseln ist, kann beispielsweise durch Messen des Ethanolgehalts überwacht werden.

Die Form der durch das erfindungsgemäße Verfahren tieffrierbaren Produkte ist keinerlei Begrenzungen ausgesetzt.

Die Ausführungsbeispiele sind lediglich zur Erläuterung der Erfindung gedacht und sollen dieselbe keinesfalls in irgendeiner Weise einschränken.

### Ansprüche

1. Verfahren zum Tiefrieren von Nahrungsmitteln, insbesondere zum Tiefrieren von ungeschützten und/oder mit einem Überzug geschützten Nahrungsmitteln, wobei das tiefzufrierende Nahrungsmittel mit einer gekühlten Tieffrier-Lösung in Berührung gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Tieffrier-Lösung 35 bis 100 Gew.% Ethanol, bevorzugt 45 bis 80 Gew.% Ethanol und besonders bevorzugt 65 Gew.% Ethanol, und 0 bis 65 Gew.% Wasser, auf Basis der Gesamtlösung, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tieffrier-Lösung ferner Konservierungsmittel und/oder Additive zur Verbesserung der Haltbarkeit des Nahrungsmittels und/oder Konservierung von Farbe, Oberflächenqualität und Geschmack aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Tieffrier-Lösung 0 bis 0,2 Gew.% Ascorbinsäure und/oder Ascorbat, 0 bis 0,2 Gew.% Citronensäure und/oder Citrat; 0 bis 2 Gew.% Sorbinsäure und/oder Sorbat, Essigsäure und/oder Salze der Essigsäure aufweist.
4. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, wobei die Tieffrier-Lösung 1 bis 2 Gew.% Glycerin und/oder 1 bis 3 Gew.% Glycin aufweist.
5. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, wobei die Tieffrier-Lösung aus 65 Gew.% Ethanol, 34,4 Gew.% Wasser, 0,05 Gew.% Natriumsalz der L-Ascorbinsäure, 0,05 Gew.% Natriumsalz der Citronensäure, 0,3 Gew.% Glycin und 0,2 Gew.% Glycerin besteht.